

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002007643

WPI Acc No: 78-20666A/197811

**Hair setting lotion**

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO (ROHM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 53012429	A	19780203					197811 B

Priority Applications (No Type Date): US 76706336 A 19760719

Title Terms: HAIR; SET; LOTION

Derwent Class: A96; D21

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-V04; D08-B05

Plasdoc Codes (KS): 0231 0419 0496 0503 0531 0538 0545 0552 0559 0566 0573  
0580 0587 0594 2022 2507 2585 2667 2676 2761 2318

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 011 034 04- 051 074 075 076 077 081 082 083 084 092 098 145 231 250  
28& 316 33- 332 398 40- 528 575 583 589 604 608 724 728 729

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00210429  
HAIR SETTING SOLUTION

PUB. NO.: 53-012429 A]  
PUBLISHED: February 03, 1978 (19780203)  
INVENTOR(s): DEBITSUDO RICHIIYAADO GEEMAN  
UIRIAMU OOGASUTO KAAAN  
APPLICANT(s): RQHM & HAAS CO [000760] (A Non-Japanese Company or  
Corporation), US (United States of America)  
APPL. NO.: 52-085952 [JP 7785952]  
FILED: July 18, 1977 (19770718)  
PRIORITY: 5-706,336 [US 706336-1976], US (United States of America),  
July 19, 1976 (19760719)  
INTL CLASS: [2] A61K-007/06; A61K-007/11  
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);  
14.4 (ORGANIC CHEMISTRY -- Medicine)  
JAPIO KEYWORD: R019 (AEROSOLS); R059 (MACHINERY -- Freeze Drying); R117  
(CHEMISTRY -- Liquefied Gases)

?

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—12429

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 61 K 7/06  
A 61 K 7/11

識別記号

⑫日本分類  
31 C 2

庁内整理番号  
2115—46

⑬公開 昭和53年(1978)2月3日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全10頁)

⑭毛髪セット用溶液

⑮特 願 昭52—85952

⑯出 願 昭52(1977)7月18日

優先権主張 ⑰1976年7月19日⑱アメリカ国  
⑲706336

⑳発 明 者 デビッド・リチャード・ゲーマ  
ン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州ハーレイズビル・ヘツケラー  
・ロード257

同 ウィリアム・オーガスト・カー

ン

アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州アピントン・グロバニア・ア  
ベニュー-1358

㉑出 願 人 ローム・アンド・ハース・コン  
パニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州フィラデルフィア・インディ  
ペンデンス・モール・ウエスト  
(番地なし)

㉒代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明 細 書

1 発明の名称

毛髪セット用溶液

2 特許請求の範囲

- (1) (A) 2個ないし8個の炭素原子を含有する直鎖  
または分枝鎖アルキル基を有するアルキルア  
クリレートまたはその混合物10-30重量  
％、(B)メチルメタクリレート41-60重量  
％、(C)ヒドロキシエチルメタクリレート0-  
20重量％および(4)メタクリル酸12-30  
重量％からなるフィルム形成性共重合体であ  
つて、計算された硝子転移温度 $T_g$ が約40  
-80℃の範囲であり、分子量が約25,000  
ないし約250,000の範囲であつて、そし  
て、未反応アルキルアクリレート単量体が約  
50 ppm以下である共重合体、および

(4) 前記フィルム形成性共重合体に対する化粧  
用に受入れ可能な有機溶剤

を、受入れ可能な性能を達成するより必要な量の  
有機アミン中和剤とともに(A)を溶液の1ないし

15重量％の量で(4)に溶解することからなる人の  
毛髪を化粧用にセットするため適用するのに適し、  
適度な期間毛髪セットを保持し、かつ、シャンプー  
処理により容易に毛髪から除去可能な溶液。

(2) フィルム形成性共重合体(A)のアルキルアクリ  
レート成分がロ-ブチルアクリレートである特許  
請求の範囲第1項に記載の溶液。

(3) 共重合体の分子量範囲が50,000ないし  
150,000である特許請求の範囲第1項に記載  
の溶液。

(4) 計算された $T_g$ が約45-75℃の範囲であ  
る特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

(5) フィルム形成性共重合体が大体次に示した重  
量比の成分

ブチルアクリレート	25%
メチルメタクリレート	47%
ヒドロキシエチルメタクリレート	10%
メタクリル酸	18%

を含有する特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

(6) フィルム形成性共重合体のメタクリル酸成分

が共重合体の約18重量%からなる特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

(7) フィルム形成性共重合体のヒドロキシエチルメタクリレート成分が共重合体の約10重量%からなる特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

(8) フィルム形成性共重合体が約70,000の分子量を有する特許請求の範囲第5項の溶液。

(9) 特許請求の範囲第1項に記載の成分AおよびBが30ないし70重量%およびハロゲン化炭化水素、圧搾ガス、揮発性炭化水素およびその混合物からなる群から選ばれる噴霧剤70ないし30重量%からなるエロゾル組成物。

00 (1) 2-8個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルアクリレート、または、その混合物10-30重量%(ii)メチルメタクリレート41-60重量%、(i)ヒドロキシエチルメタクリレート0-20重量%(iii)メタクリル酸12-30重量%からなる非水溶性、シャンプー可溶性重合体。

### 5. 発明の詳細な説明

3

洗浄で容易に除去できなければならぬから、この問題はシャンプーによる十分な除去性と水および湿気抵抗性とを妥協させる正反対な結果である。

アクリル系溶液共重合体もまた毛髪噴霧剤として使用するため市販されていた。けれどもそのような製品は、これらの生成物に附随する不快な単量体の臭気のため一部では商業的に決して成功することがなかつた。アクリル系毛髪セッティング共重合体においてより最近進歩したものは参考として米国特許第3,577,517号および

第3,877,518号(1971年3月4日)、米国特許第3,458,245号(1969年7月1日)および第3,245,932号(1966年8月12日)に見出される。

本発明者らは適当なアクリル系単量体の選択による最適な疎水性/親水性バランスが高い関係程度で改良したカーン保持性を付与しすぐれた水分抵抗性であり、卓越したシャンプーによる除去性および毛髪に対し、良い美的特性を付与する毛髪噴霧樹脂にするとを今回発見した。完成された

本発明は高度の水分抵抗性、良いカーン保持性を有し、卓越したシャンプーによる除去性である改良された種々の化粧用毛髪セッティング用樹脂に関する。特に樹脂はアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメタクリル酸のアクリル系共重合体である。

適当に調製された重合体である化粧用毛髪噴霧用樹脂はカーン保持性を付与し、そして結髪(oolfure)を保持するため毛髪に適用される。最初の合成樹脂ポリビニルピロリドン(1953年に紹介され、毛髪噴霧剤にまだ使用されている。その効果はせいぜい単に毛髪カーン保持性を有し、そして高い関係程度の条件で極度に粘着性であり、限界があることが判明している。最近ポリビニルピロリドン/酢酸ビニルおよびポリビニルエーテル/無水マレイン酸の改良された共重合体は改良されたカーン保持性を付与するが、しかし、今までと同様に高い関係程度では毛髪に粘着性の触感を付与するものである。毛髪噴霧剤はシャンプー

4

性質のそのようなバランスは同じ骨格中に疎水性および親水性アクリル系単量体の適当な配合により得られる。エロゾルまたはポンプ型毛髪噴霧用組成物に配合した時、この好ましい組成の重合体は現在の競合生成物より改良した成績のプロファイル(profile)を付与することを示した。更に最終共重合体中の未反応アルキルアクリレート単量体を減少させることにより本発明者らは従来の技術によるアクリレート毛髪用樹脂の不快な臭気が無い組成物を製造することができた。

本発明の共重合体は(i)2個ないし8個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルアクリレート、約10重量%ないし約30重量%、(ii)メチルメタクリレート約41重量%ないし約60重量%、(i)ヒドロキシエチルメタクリレート約0重量%ないし20重量%、および(iii)メタクリル酸約10重量%ないし30重量%からなっている。ここに明らかにした毛髪用噴霧組成物のすぐれた性質を達成するには種々のアクリル系単量体の上記の比率のものは計算された硝子転

移温度 ( $T_g$ ) が約  $40^\circ\text{C}$  ないし  $80^\circ\text{C}$ 、好ましくは約  $45^\circ\text{C}$  ないし  $75^\circ\text{C}$ 、そして分子量の範囲が約 25,000 ないし 250,000、好ましくは 50,000 ないし 150,000 を有する重合体になるように選択されねばならない。最も好ましい重合体は  $T_g$  約  $55^\circ\text{C}$ 、分子量約 70,000 を有している。化粧用途に対しては本発明の重合体はまた比較的臭気がないものでなければならない。本発明者らは未反応アルキルアクリレート単量体、特に最終重合体組成物中に存在するブチルアクリレートの量を 50 ppm 以下に減少させることにより臭気は実質上最少になることを見出した。

一般に重合体のアルキルアクリレート成分は重合体フィルムを可塑化し、または砕け易さを減少させ、メチルメタクリレートは粘着性を有しない性質のフィルムにするよう硬さを付与し、官能性単量体（ヒドロキシ<sup>2</sup>エチルメタクリレート (HEMA) およびメタクリル酸 (MAA)）はシヤンプレーにより除去できる性質にする。好ましいアルキルアクリレートは長鎖アクリレートのブチルアク

リレートであり、たとえば、長鎖アクリレート、たとえば、2-エチルヘキシルアクリレートよりエチルアクリレートが好ましい。共重合体の 10 重 / 18 重（重量重）の比率である HEMA/MAA のような官能性重合体の組合せがどちらか単独よりも好ましい。18 重以上に MAA の量を増すとシヤンプレーによる除去性を改良するが、カール保持特性に逆効果になり始める。わずかに低い成績のプロフィールであるが、それでも化粧用途に適当な共重合体は HEMA なしに MAA 23 重を使用し開発された。大体 10 重の HEMA の量が非固定フィルムおよびカール保持性の研究に關するデータから以下に示すように好ましい量である。高い水準の HEMA は高い関係程度で非固定フィルムならびに低いカール保持性で逆効果になる。

共重合体は技術上既知の通常の方法により製造してもよい。最も望ましくは、共重合体はエマルジョン重合させ、次いで凍結または噴霧乾燥させて製造し、極めて低い残存単量体を含有する重合体を合成する。適当なエマルジョン重合方法は米

国特許第 3,245,932 号および第 3,453,245 号に明らかにされており、その教示することは参考としてここに取り入れられる。一つの特に効果的な方法は開始剤（たとえば、過硫酸アンモニウム）、界面活性剤、鎖長制御剤（たとえば、1,0 重プロムトリクロルメタン）およびレドックス駆逐システム（ $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド / イソアスコルビン酸）を使用する逐次追加、加熱方法を包含する。ブチルアクリレートを使用する時は BA の特有の臭気はレドックス駆逐工程の前に検出されるが、一回の駆逐で臭気を除去するのに十分であつた。もし、別に望むならば第 2 の駆逐処理を行なつても生成物には一般に有害でない。代表的には、BA 臭気はエマルジョン中 30 - 40 ppm の量では検出することはできない。毛髪に直接適用することにより消費者が使用する本発明の重合体の処方中に種々の中和剤、香料、溶剤、ポリペプチド、シリコン（たとえば、ポリシロキサン）、可塑剤、放射剤および他の助剤を重合体とともに、しばしば、望ましくは配合する。重合体は 1971

年 5 月 4 日に発行された米国特許第 3,577,517 号および第 3,577,518 号および 1975 年 10 月 14 日に発行された米国特許第 3,912,808 号のような毛髪噴霧組成物中に以前から使用されている材料と一般に相容性である。

通常、好ましい重合体は適当な溶剤、たとえば、水、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたは類似物に溶解し、その後アミン中和剤を加える。技術上既知で、そして本発明に有効なアミン中和剤の中では、2-アミノ、2-メチル、1,3-プロパンジオール (AMPD)、2-アミノ、2-メチル、1-プロパノール (AMP)、N, N, ジメチル、2-アミノ、2-メチル、1-プロパノール (DMAMP)、モノ-イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミンおよびモルホリンである。可塑剤の適当な群は長鎖アルコールおよびグリコール、脂肪族の塩およびエトキシ化エステル、エーテルおよびアルコールを

包含する。

本発明の重合体をエーロゾル組成物中に使用する時、放射剤を必要とする。圧縮ガス、たとえば、二酸化炭素、亜酸化窒素および窒素、フッ素化炭化水素、たとえば、ジクロロジフルオルメタン、トリクロロフルオルメタン等、および液体揮発性炭化水素、たとえば、プロパン、N-ブタン、イソブタンなどをすべてを単独または適当な組合せで使用してもよい。一般に放射剤は合計処方量の30-70%からなるが、より高い、そしてより低い比率でもまた使用してもよい。

本発明の重合体で調製するある代表的な処方剤(次の実施例に記載する処方した生成物で使用する)は次の通りである。

#### エーロゾル毛髪用噴霧剤

	レギュラー (重量%)	強い保持性剤 (重量%)
重合体 0.0 (以下の第I表)	1.000	2.000
AMP	0.091	0.182
BDA-40	33.909	32.818

11

以下に説明する。

#### 原材料

ナチルアクリレート

メチルメタクリレート

ヒドロキシエチルメタクリレート

メタクリル酸

シボン(Sipon) WD (界面活性剤)

ブロムトリクロロメタン(鎖長制御剤)

過硫酸アンモニウム(開始剤)

ε-ナチルヒドロパーオキシド

イソ-アスコルビン酸

#### 5 ガロンバッチ処方

#### (1) 装置

5 ガロン硝子カマは添加ポンプ、コンデンサー、かきまぜ機、温度計および窒素流入器を備えていた。加熱および冷却装置も備えていた。

#### (2) 材料仕込量 - エマルジョンおよびカマ

材料	エマルジョン	カマ
脱イオン化水	2120 g	8780 g
シボンWD	21.7 g	15.7 g

14

特開 昭53-12429 (4)

フレオン(Freon)11/フレオン12(60/40)  
香料

65.000 65.000  
十分な量 十分な量

#### 非エーロゾル毛髪用噴霧剤

	レギュラー (重量%)	強い保持性剤 (重量%)
重合体 0.0 (以下の第I表)	3.000	4.000
AMP	0.273	0.364
BDA-40	96.727	95.636
香料	十分な量	十分な量

重合体 0 はすべての程度の中和で BDA-40 / 水溶液中に広範囲の溶解度を示し、量を変えた BDA-40 (エタノールの化粧品品質)、フレオン 11 およびフレオン 12 と一般に相容性である。

次の特別な実施例は好ましい方法および本発明の実施態様を説明する。

#### 実施例 1

ナチルアクリレート(BA) 25%, メチルメタクリレート(MMA) 47%, HEMA 10% および MMA 18% を含有する化粧品用共重合体の製造を

12

ナチルアクリレート	1875 g	-
メチルメタクリレート	3520 g	-
ヒドロキシエチルメタクリレート	750 g	-
ブロムトリクロロメタン	75 g	-
メタクリル酸	1350 g	-

#### (3) 触媒

過硫酸アンモニウム - 脱イオン化水 250 g 中に 15 g

#### (4) 阻害剤

ε-ナチルヒドロパーオキシド 脱イオン化水 250 g 中に 5.3 g

イソ-アスコルビン酸 脱イオン化水 250 g 中に 4.4 g

#### 製造方法

#### (1) カマ

- 脱イオン化水およびシボンWDを仕込む。
- カマに窒素を流入させ、かきまぜながら系を83°Cに加熱する。

#### (2) エマルジョン

- 脱イオン化水およびシボンWDを仕込む。
- ナチルアクリレート、メチルメタクリレ-

トおよびヒドロキシエチルメタクリレートを加し、それぞれを添加後乳化し、

c. プロムトリクロルメタンを加え、そして、乳化し、

d. メタクリル酸を加え、そして、乳化する。

### (3) 重合

a. 鹽素を充填させた 85℃ のカマにあらかじめ生成させたエマルジョン 680.0 g を加え、5 分かきませ、

b. 85℃ の系に触媒溶液を添加し、15 分かきませる。最初の発熱を 86℃ に制御する。残りの反応中系を 85℃ に保持する。

c. 単量体エマルジョンの添加を開始し、100 分で添加を終了する（記述した 5 ガロン実験には約 96 ml/分の速度が必要である）。

d. 単量体の添加が完了後、系を 85℃ に 15 分保持する。

e. 駆逐剤を加え、45 分かきませ

f. 25℃ に冷却し、口通する。

### 代表的な製品の性状

15			
D	BA/MMA/MAA/26.5/50.5/23	1.0	55
E	BA/MMA/HEMA/MAA/24.5/52.5/8/18	1.0	52
F	BA/MMA/MAA/27.5/44.5/28	1.0	55
G	BA/MMA/HEMA/MAA/21/41/20/18	1.0	52
H	BA/MMA/MAA/30/52/18	1.0	45
I	BA/MMA/HEMA/MAA/19/55/10/18	1.0	64
J	BA/MMA/HEMA/MAA/13/59/10/18	1.0	79

\*ここに示す計算 Tg（たとえば、ホツクス (Fox) の式を使用）は次のような個々の成分に対し假定した Tg に基づいている。

均質重合体	高分子量均質重合体の Tg
BA	-54℃
MMA	105℃
HEMA	55℃
MAA	200℃

### 実施例 5

上記第 1 表のいくつかの重合体は中和し、および、中和せずにフィルムを形成させ、それらの性

pH

1.8

固形分

40.2

ブルークフィールド (Brookfield)

粘度 (2, 60)\* (cps) 17.5

ガム (攪拌時)

痕跡

残存 BA(%)

0.003

\*スピンドル #2 井, 6 rpm

### 実施例 2

実施例 1 の一般的方法にしたがい多数の重合体を凍結乾燥エマルジョンとして（水を除去し、好ましくない残存単量体を減少させる方法として）製造した。組成、鎖長制御劑量 (BTM - プロムトリクロルメタン%) および Tg °C を次の表に示す。

第 1 表

重合体記号	組 成	BTM(%)	Tg °C*
A	BA/MMA/HEMA/MAA/50/42/10/18	--	42
B	BA/MMA/MAA/25/57/18	1.0	55
C	BA/MMA/HEMA/MAA/25/47/10/18	1.0	52

質を試験した。試験するため Tg 55℃ を有する重合体 B, D および F (第 1 表から) を選択し、Tg 45℃ を有する重合体 H を対照として選んだ。結果を次の表に総括する。



第 II 表

18.5℃のフィルム性質

試料	中和 (AMPD) 15%	* 吸水性 (80%湿度 9.0 多 / 28℃)				8 時間	24 時間	24 時間 (Protol) 21
		15%	1 時間	2 時間	3 時間			
H	75%	2	2	2	3	5	2 (2分)	3分 1.5 時間
B	0%	1	1	1	1	1	1	>6 時間 >6 時間
	50%	1	1	2	2	2	1	2.1 分 6 時間
	75%	2	2	2	2	2	1	6 分 5 時間
D	0%	1	1	1	1	1	1	>6 時間 >6 時間
	50%	1	1	2	2	2	1	4 分 40 分
F	0%	1	1	1	1	1	1	>6 時間 >6 時間
	20%	1	1	2	2	2	1	6 分 20 分
	50%	2	2	3	3	3	1	2 分 7 分

記号

\* 吸水性 1 = 変化なし 3 = 中位に粘着性

2 = わずかに粘着性 4 = 完全にフィルムでなくなり、フィルムがスーパ状になる。

\*\* 耐水性 1 = 変化なし

2 = フィルムが白化

3 = フィルムが崩壊

4 = フィルムが溶解

上記の第 II 表のプレルおよびプロテインシヤン  
プー溶解性のデータは水で 1 : 4 に希釈したプレ  
ルまたはプロテインシヤンプー中に非固定フィル  
ムが溶解するのに必要な時間を示す。結果は MMA  
の濃度が増すとシヤンプー溶解性が非常に改良さ  
れることを示す。けれども、この結果は 50% 中  
和された MMA 28% を含有する重合体は 75% 中  
和された MMA 18% を含有する重合体と同じ量の  
アミンが必要である事実を包含する。75% 中  
和された試料 B と 50% 中和された試料 F のシヤ  
ンプー溶解性データを比較することにより、より高  
い酸含有重合体 F はより高いシヤンプー溶解性で  
あることを示す。これらの知見は付加的な試験結  
果により実証される。

## 実施例 4

上記実施例 3 の方法を使用し、第 I 表の他の重  
合体を試験した。結果を次の表に総括する。

(19)

Tg 55℃ のフィルム の 性 質

試料	中和 (AMPD)	吸 湿 性 ( 相 対 湿 度 90% / 28℃ )						耐水性	シヤンブー溶解性	
		15'	30'	1時間	2時間	4時間	8時間		ブレル	プロンテイン 2.1
H	75%	2	2	2	2	3	3	2 (2分)	4分	1.5時間
B	0%	1	1	1	1	1	1	1 (24時間)	>6時間	>6時間
	50%	1	1	1	2	2	2	1 (24時間)	21分	6時間
	75%	2	2	2	2	2	2	1 (24時間)	6分	5時間
E	0%	1	1	1	1	1	1	1 (24時間)	>6時間	>6時間
	50%	1	1	1	2	2	2	1 (24時間)	10分	6時間
O	0%	1	1	1	1	1	1	1 (24時間)	>6時間	>6時間
	50%	2	2	2	2	2	2	1 (24時間)	4分	40分
Q	0%	1	1	1	1	1	1	2 (30分)	2.5時間	>6時間
	20%	1	1	1*	1	1	1	2 (10分)	10分	2.5時間
	50%	2	2	2*	2	2	3	2 (10分)	1分	8分
A	0%	1	1	1	1	1	1	1 (24時間)	>6時間	>6時間
	50%	1	1	2	2	2	2	1 (24時間)	29分	6時間
	75%	2	2	2	2	3	3	1 (24時間)	14分	2時間

\* 重合体フィルムが90% RHで1時間後白色に変わった。

(21)

第Ⅱ表および第Ⅲ表に報告した結果とともに実施例3と4で上記で明らかにした非固定フィルム試験は吸湿性、水感受性およびシヤンブー溶解性を決定するために行なった。これらの結果は標準ビニル床タイルにエタノール溶液を流し込み重合体のフィルムを圧着することにより行なった。溶液は固形分30%で調製し、10ミル引下げ台 (drown-down block) を使用して圧着した。フィルムはタイルからはぎ取る前に空気乾燥させた。それらを1/4" × 1/4" 片に切り試験する前に乾燥箱 (10% RH) 中の試料ガラス硝子瓶に1夜間入れておいた。

## (1) 吸湿性試験

相対湿度90%、28℃の環境下の硝子板上の非固定フィルムを置き吸湿性試験を行なった。これらの試験に使用した室は、ホットパック (Hotpack) '解凍器' であつた。フィルムはミクロスパチュラを用いて15分、30分、1時間、2時間、4時間および8時間後、水可溶性および粘着性の形跡を調査した。結果は次に従い判定し

た。

等級	観察結果
1	変化なし
2	硝子にわずかに粘着または接着
3	硝子に中位に粘着または接着
4	フィルムの元の形体が完全に失われ、フィルムがスープ状になる。

## (2) 耐水性試験

フィルムを「乾燥箱」中で1夜間平衡させた後非固定フィルムの試料が入っている硝子瓶に脱イオン化水を加え耐水性を試験した。フィルムのいかなる変化をその変化に要する時間として記録した。水中のフィルムの変化を次のように記録した。

等級	観察結果
1	変化なし
2	フィルムの白化
3	フィルムの崩壊
4	フィルムの溶解

## (3) シヤンブー溶解性試験

非固定フィルムの試料が入っている硝子瓶に1

：4に希釈した「プレルシヤンパー」および「油汚れ毛髪用プロテイン21シヤンパー」の水溶液を加えシヤンパー溶解性を試験した。調製する際プレルシヤンパーはpH7.5であるが、プロテイン21はpH6.5である。フィルムが完全に溶解するまでに必要な時間を記録した。

#### 実施例5

根本でいっしょに固め長さ22cmにつみ切った茶色未使用毛髪の見本1.5gを用いて本発明の重合体についてカール保持性を検討した。130°Fの1：4に希釈したプレルシヤンパー溶液中で最初に洗たくし各見本を試験用に調整した。見本をホットタツプ水で徹底的にすすぎ、もつれおよび過剰な水を除去するため数回手で捻いた。110.D.硝子糸巻に巻いた非固定末端といっしょの根本に100gの重りを取り付け、見本をコイルに巻き、重りは固定せずぶら下げる。カールがほどけるのを防ぐため各見本にクリップを使用した。50°Cで1時間、次いで室温で16時間見本を乾燥した。次いで糸巻を取り除き、各見本を螺旋形

24

MMA 47%, HEMA 10%およびMAA 18%を含む有する上記実施例1の重合体組成物(第1表で重合体10%)をAMPで50%中和し、SBA-40(エタノールの化粧用品質)中重合体4重量%溶液を調製した。予備試験で卓越したカール保持性を示した市販毛髪噴霧用重合体アムホマー(Amphomer)(ナショナルスターチ社(National Starch Company)の製品)をAMPで50%中和し、SBA-40中4%の第2の噴霧剤溶液に調製した。これらの組成物および良い性能を有する通常の毛髪噴霧剤について先の方法でカール保持性を試験した。

26

特開昭53-12429(公)

題にした。各カールに分析用天秤の重りを付けた。固形分4%に調製した試験用毛髪噴霧処方剤をプレバール(Prevall)エーロゾル装置により12インチの距離から4秒間各カール上に噴霧し、その間カールは長軸を60rpmの速度で回転させた。

次いでカールは試験する前に再度重量を秤り、核硬化加工量を測定した。28°C、90%RHに設定し制御した温度および関係湿度の環境に置いた。各カールの最初の長さを測定した。30分毎に3時間および21時間後測定値を記録した。カール保持率は次式により計算した。

$$\text{カール保持率} = \frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_0} \times 100$$

(ただし、 $L_0$  =十分に伸ばした時の毛髪見本の長さ)

$L_0$  =最初の毛髪見本の長さ

$L_t$  =試験条件にある時間Tさらした後の毛髪見本の長さ

本発明の好ましい重合体を市販重合体および通常の毛髪噴霧剤に対比比較するため、BA25%

25

試料	平均核硬化加工量 (%)	カール保持率 (90%RH-65°F)			
		1時間	2時間	3時間	21時間
実施例1の重合体	20	90	88	88	88
実施例1の重合体	57	91	89	89	89
アムホマー	20	82	82	82	82
アムホマー	57	84	84	84	84
通常の毛髪噴霧剤	22	67	60	60	60
通常の毛髪噴霧剤	77	78	74	74	71

27

本発明の重合体は、たとえ20%の低い被覆加工剤含量であつても感動的なカール保持率であることを第IV表のデータは示す。

## 実施例6

第1表の重合体0を含有するいくつかの毛髪噴霧用処方剤から成型したフィルムについてインストロンにより抗張力を測定した。フィルムを成型した後、室温でそれらを乾燥した。実際の試験の前に関係湿度50%と90%で5時間条件を整えた後のフィルムについて抗張力の評価を行なつた。(インストロン試験機のクロスヘッド速度は最初のジョー(jaw)開き0.5インチで0.2インチ/分であつた。

処 方	関係湿度条件	切断伸度 最高荷重	
		(%)	(kg/in <sup>2</sup> )
重合体0 (上記第1表)	50%	7%	542
	90%	8%	567
ミスプレックススーパーホールド (Miss Brock Superhold)	50%	7%	520
	90%	558%	310
ファイナル ネット (Final Net) (クライロール社 (Clairol Inc))	50%	11%	574
	90%	363%	346

28

重合体 (第1表)	中 和	試験回数	90%RH28℃でのカール保持性			
			1時間	2時間	5時間	21時間
			平均伸度(%)	平均伸度(%)	平均伸度(%)	平均伸度(%)
E	75%AMPD	6	88 ± 2	87 ± 2	85 ± 2	83 ± 3
B	75%AMPD	8	93 ± 1	92 ± 1	90 ± 1	90 ± 1
D	50%AMPD	6	91 ± 1	91 ± 1	91 ± 1	88 ± 2
F	55%AMPD	8	92 ± 1	90 ± 1	87 ± 2	87 ± 2
E	50%AMPD	7	90 ± 2	90 ± 2	90 ± 2	85 ± 2
G	50%AMPD	10	95 ± 1	94 ± 1	92 ± 1	91 ± 1
G	40%AMPD	8	90 ± 2	86 ± 2	84 ± 2	81 ± 3
A	50%AMPD	6	92 ± 1	91 ± 1	89 ± 2	89 ± 2

30

上記のデータは高い関係湿度で卓越した抗張力と低い吸湿性(フィルムの伸度)を保持する本発明の新規な重合体の能力を示す。

## 実施例7

実施例5で示した方法に従い、上記第1表に示したそれぞれの重合体材料のカール保持性を90%RHで何回も試験した。

29

MMAの量を増すとカール保持性はわずかに逆効果であるようにみえることを上記の結果は示す。けれども、重合体フィルムの十分なシヤンプーによる除去性を得るにはある最低のMAA量が必要であることを考慮しなければならない。HEMA含有重合体の成績を再度見直すと最高のカール保持性は重合体0のようにHEMA 10%で得られることが見られる。この重合体は、また、有機アミンで中和する時非固定フィルム性能の異常な釣合を備えていた。

化粧用として適当な混合物中の重合体の処方は化粧化学者の技術の通常技術の範囲内である。十分な水および(または)シヤンプー溶解性を得るためには、ここに明らかにした1種またはそれ以上のアミン中和剤で中和する必要がある。もし、重合体を毛髪セツティングローションのような水性媒質の処方剤に調製するならば高水準の中和が通常必要である(40-100%、好ましくは50-80%)。そのような処方剤の目的には水はここで使用する「有機溶剤」なる用語内に包含

されると解釈する。重合体の多くのより望ましい性質は過度の中和により犠牲となる（たとえば、水分抵抗性、抗張力）から、特別な処方剤に対し、所望の性質を達成するよう両立する中和の最低量が良い。

代理人 浅 村 皓  
外 3 名